

# METHOD FOR REMOVING NITRATE ION

6. W1366-01

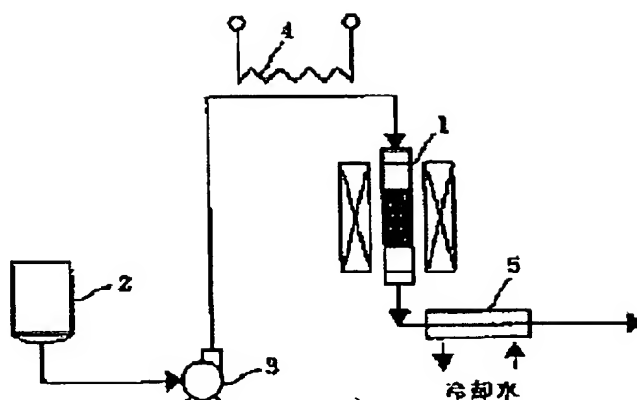
**Patent number:** JP2000334477  
**Publication date:** 2000-12-05  
**Inventor:** HIROHAMA SEIYA; NAKAMURA HIROYUKI;  
 KAWAMURA KAZUSHIGE  
**Applicant:** CHIYODA CORP  
**Classification:**  
 - international: C02F1/70; B01J23/46  
 - european:  
**Application number:** JP19990150631 19990528  
**Priority number(s):**

Report a data error here

## Abstract of JP2000334477

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To remote nitrate ions in an aqueous solution and to reduce the total amount of nitrogen in the aqueous solution by adding at least one selected from a sulfite, a hydrogensulfite, a disulfite, sulfite water and gaseous sulfur dioxide to the aqueous solution containing nitrate ions and bringing the solution into contact with a solid catalyst layer at a specified pH or below.

**SOLUTION:** A fixed bed circulation type reactor 1 is packed with a fixed bed catalyst. At least one selected from a sulfite, a hydrogensulfite, a disulfite, sulfite water and gaseous sulfur dioxide is added as a reducing agent to an aqueous solution containing nitrate ions, e.g. an aqueous solution of sodium nitrate. The reducing agent-added aqueous solution is adjusted to  $\leq$ pH 8, preferably  $\leq$ pH 5, supplied from a liquid supply tank 2 to the reactor 1 and brought into contact with the solid catalyst layer. Before flowing in the reactor 1, the aqueous solution is heated to a prescribed temperature with a heater 4 and is then cooled with a cooler 5 after discharge. The nitrate ions in the aqueous solution are converted to gaseous nitrogen and removed. The total amount of nitrogen in the aqueous solution is thus reduced.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-334477

(P2000-334477A)

(43) 公開日 平成12年12月5日 (2000. 12. 5)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 2 F 1/70		C 0 2 F 1/70	Z 4 D 0 5 0
B 0 1 J 23/46	3 0 1	B 0 1 J 23/46	3 0 1 X

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-150631

(22) 出願日 平成11年5月28日 (1999. 5. 28)

(71) 出願人 000003285

千代田化工建設株式会社

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央2丁目12番  
1号

(72) 発明者 広浜 誠也

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番  
1号 千代田化工建設株式会社内

(72) 発明者 中村 博之

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番  
1号 千代田化工建設株式会社内

(74) 代理人 100101502

弁理士 安齋 嘉章

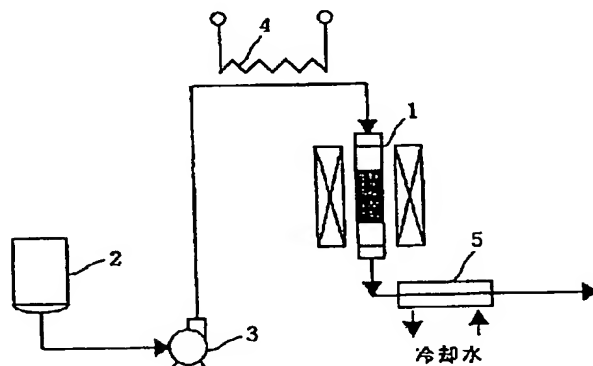
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硝酸イオンの除去方法

(57) 【要約】

【課題】 水溶液中の硝酸イオンを除去することにより水溶液中の総窒素量を低下させることができ、しかも反応を行う装置の簡素化や反応の安全化、低コスト化を図ることが可能な硝酸イオンの除去方法を提供する。

【解決手段】 硝酸イオンを含む水溶液に亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、二亜硫酸塩、亜硫酸水及び亜硫酸ガスの少なくともいずれか1を添加し、pH8以下の条件下で固体触媒層と接触させて、該硝酸イオンを還元して窒素に変換する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 硝酸イオンを含む水溶液に亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、二亜硫酸塩、亜硫酸水及び亜硫酸ガスの少なくともいずれか1を添加し、pH8以下の条件下で固体触媒層と接触させて、該硝酸イオンを還元して窒素に変換する硝酸イオンの除去方法。

【請求項2】 該亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、二亜硫酸塩、亜硫酸水及び亜硫酸ガスの少なくともいずれか1の硫黄換算のモル数が該硝酸イオンのモル数に対し0.1～2.5である請求項1記載の硝酸イオンの除去方法。

【請求項3】 該固体触媒層はチタニア、ジルコニア、アルミナ、シリカ、ゼオライト及び活性炭の少なくともいずれか1に白金、パラジウム、ルテニウム及びイリジウムの少なくともいずれか1を担持させたものである請求項1又は2記載の硝酸イオンの除去方法。

【請求項4】 該固体触媒層と接触した水溶液を空気と接触させることにより未反応の亜硫酸及び副生成物を酸化して除去する請求項1～3のいずれか1項記載の硝酸イオンの除去方法。

【請求項5】 該未反応の亜硫酸及び副生成物を酸化するに際し、該水溶液をチタニア、ジルコニア、アルミナ、シリカ、ゼオライト及び活性炭の少なくともいずれか1に白金、パラジウム、ルテニウム及びイリジウムの少なくともいずれか1を担持させた第2の固体触媒層と接触させる請求項4記載の硝酸イオンの除去方法。

【請求項6】 該水溶液に該亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、二亜硫酸塩、亜硫酸水及び亜硫酸ガスの少なくともいずれか1を数回に分けて添加する請求項1～5のいずれか1項記載の硝酸イオンの除去方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水溶液中の硝酸イオンの除去方法に係り、特に、水溶液中の硝酸イオンを固体触媒層の存在下に亜硫酸と反応させて窒素に変換することにより水溶液から硝酸イオンを除去する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】硝酸イオンは産業排水や生活排水に含まれるほか、窒素含有有機物が好気性条件下で分解することなどによって生じることもある。硝酸イオンは飲料水に含まれるとそれを摂取したヒトの赤血球に悪影響を与えと言われており、また湖沼や湾内などの閉鎖水域に排出されると富栄養化の原因となる。このため、従来より、排水から硝酸を除去する方法が開発されている。硝酸塩は一般に水に可溶性であるため、硝酸イオンを不溶性化合物にして選択的に沈降分離することはほとんど不可能である。そこで飲料水中の硝酸イオンを除去するには、塩素型の強塩基性陰イオン交換樹脂を用いて硝酸イオンを塩素イオンに交換する方法が用いられるが、イオン交換法は高濃度のイオンの除去にはコスト的に不利で

あり、また樹脂の硝酸イオンに対する選択性はあまり高くないので特に硫酸イオンのような選択性の高い多価イオンが共存する場合や、選択性が低いイオンでも硝酸イオンに比べて他のイオンの濃度が高い場合には樹脂の利用効率が悪くなる。このため排水中の硝酸イオンの除去にはイオン交換法はほとんど採用されない。

【0003】排水中の硝酸イオンの除去によく用いられているのは生物処理法である。これは一般に生物学的脱窒素法と呼ばれているもので、排水中に含まれる有機物（BOD成分）と各種形態の窒素とを微生物の代謝作用を利用して同時に除去することができる。通常は、まず第1段階で排水中のアンモニアを好気性条件下に硝化菌のはたらきによって亜硝酸または硝酸に変換し、次いで第2段階でこれを嫌気性条件下に脱窒素菌の働きによって窒素に変換する。この方法は、排水中に含まれていたアンモニア、亜硝酸、硝酸などの窒素化合物を最終的に窒素にして大気中に放散するものであるから、原理的に二次公害が発生せず合理的であるといえる。しかしながら、生物処理は一般に反応速度が遅いため大きなスペースを必要とし、また微生物の生理作用を利用している関係上、水温や共存物質といった排水の性状の変化に対する許容性が小さく、特に上記の各段階で硝化菌や脱窒素菌を安定に維持するには高度の技術と経験を必要とするといった難点がある。さらに、増殖した余剰微生物に由来して発生する汚泥の処理が別途に必要になるという問題もある。

【0004】そこで、生物処理に代わって硝酸イオンを物理化学的に分解除去する方法が提案されている。例えば、特願平6-226268号は硝酸イオンを含む溶液に還元剤として水素ガスを添加して固体触媒存在下で加熱することにより硝酸イオンを除去する方法を記載する。しかし、この方法では水素ガスを発生させるための付帯設備が必要となる場合が多く、また、固相（触媒）、液相（水溶液）、気相（水素ガス）の3相が共存する反応であるため、反応を行うための装置が複雑化し、コスト面からも不利である。また、爆発性のある水素ガスを高温、高圧で水溶液に接触させる必要があるため、安全管理上の問題もある。また、特願平5-269477号は硝酸イオンを含む溶液に還元剤としてヒドラジン又はヒドロキシルアミンを添加して触媒存在下に加熱することにより硝酸イオンを除去する方法を記載する。しかし、これらの物質は高価であるためコスト的に不利であるとともに、毒性が強いため取扱が困難である。また、還元剤として窒素化合物を用いるため、水溶液中の総窒素量を低下させることが困難となる場合もある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上述した問題点を解決するためになされたものであり、水溶液中の硝酸イオンを窒素に変換して除去することにより水溶液中

の総窒素量を低下させることができ、しかも反応を行う装置の簡素化や反応の安全化、低コスト化を図ることが可能な硝酸イオンの除去方法を提供することを目的とする。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明者は鋭意研究を行った結果、硝酸イオンを含む溶液に還元剤として安価で取扱が容易な亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、二亜硫酸塩、亜硫酸水及び亜硫酸ガスの少なくともいずれか1を添加し、これを所定条件下で固体触媒層と接触させることにより、硝酸イオンを還元して窒素に変換することができることを見出し、本発明を完成した。本発明は、硝酸イオンを含む水溶液に亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、二亜硫酸塩、亜硫酸水及び亜硫酸ガスの少なくともいずれか1を添加し、pH8以下の条件下で固体触媒層と接触させて、該硝酸イオンを還元して窒素に変換する硝酸イオンの除去方法である。

【0007】本発明の硝酸イオンの除去方法では、還元剤として亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、二亜硫酸塩、亜硫酸水、亜硫酸ガス又はこれらの混合物といった安価で取扱の容易な物質を用いるので、反応を行うための装置を簡素化するとともに、反応の安全化、低コスト化を図ることが可能になる。また、還元剤として窒素化合物を用いる場合に比べ、水溶液中の総窒素量を低減することも容易になる。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明の方法の処理対象となる水溶液は特に限定されるものではないが、一般的には、火力発電所排水、製鉄所排水などの産業排水や生活排水であり、硝酸イオンを50～500mg/L程度含むものである。通常の排水中に存在する物質であれば共存物質があってもその影響はほとんど受けないが、粒子の大きい固形物が共存する場合には、それらを予め除去することが好ましい。処理対象となる硝酸イオンを含む水溶液には還元剤として亜硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )のような亜硫酸塩、亜硫酸水素ナトリウム( $\text{NaHSO}_3$ )のような亜硫酸水素塩、二亜硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ )のような二亜硫酸塩、亜硫酸ガス( $\text{SO}_2$ )及び亜硫酸ガスを水に溶解させた亜硫酸水のいずれか1又はこれらの混合物又は分解によって亜硫酸又は亜硫酸ガスを生ずる化合物を添加する。添加する塩はナトリウム塩に特に限定されないが、添加後から反応終了後まで溶解状態を維持できる金属の塩が好ましい。この還元剤は硫黄換算のモル数が硝酸イオンのモル数の0.1～2.5倍程度、特に1～4倍程度となるよう添加することが好ましい。尚、硫黄換算のモル数とは還元剤に含まれる硫黄原子のモル数をいう。

【0009】本発明は、予め還元剤を添加した水溶液を固体触媒層と接触させることにより行うこともできるが、反応過程における還元剤の濃度を上述した好ましい

範囲に維持するため、還元剤を数回に分けて添加することにより行うことが好ましい。この場合、還元剤は固体触媒層を充填した反応器又は反応液の流路に設けられたノズルより添加することができる。還元剤を添加した水溶液は、pH8以下、好ましくはpH5以下の条件下で固体触媒層に接触させる。pH8以上では、pHが高くなるほど反応が進行し難くなるため、pH8以下で行うことが必要である。本発明で使用されるpH8以下の条件は、亜硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_3$ )及び亜硫酸水素イオン( $\text{HSO}_3^-$ )の存在領域であり、これらは反応が進行し難くなるpH8以上ではほとんど存在しないため、本発明に係る方法においてはこれらの形態が還元剤として作用しているものと考えられる。

【0010】固体触媒層としては、金属酸化物または活性炭からなる担体上に貴金属を担持したものが用いられる。金属酸化物は、好ましくはチタニア、ジルコニア、アルミナ、シリカおよびゼオライトである。また、好ましい貴金属は、白金、パラジウム、ルテニウム及びイリジウムである。担体上に貴金属を担持する方法は特に限定されないが、例えば、担体を貴金属塩の水溶液に含浸させ、乾燥し焼成し、必要に応じて還元することにより行うことができる。固体触媒層における反応温度は60～340℃、好ましくは150～200℃であり、反応圧力は液相を保持する圧力である。反応温度がこれより低いと反応速度が小さすぎて実用的でなく、また反応温度がこれより高いと水の蒸気圧との関係で沸騰を抑えるために必要な圧力が高くなりすぎてコストおよび運転管理の面で不利となる。固体触媒層への水溶液供給速度は硝酸イオン濃度や処理温度等によっても異なるが、通常は触媒1L当たり1～2L/h程度とすることが好ましい。固体触媒層から流出した水溶液に未反応の還元剤、硫黄窒素化合物(S-N化合物)、アンモニア等の窒素化合物、その他有機・無機成分等が含まれる場合、必要に応じ、これを常圧下で空気と接触させ酸化処理してもよい。また、水溶液を空気とともに反応温度が60～340℃、反応圧力が常圧～1Mpaの条件下で第2の固体触媒層に流通させることにより、これらを硫酸や窒素ガス等に酸化処理することができる(湿式酸化法)。この工程に用いる触媒としては、硝酸イオンを窒素に変換する反応に用いたものと同様なものが使用できる。

#### 【0011】

【実施例】以下に本発明の具体的実施例を示すが、これらは本発明の方法を例示するものであって、本発明を限定するものではない。

##### 実施例1～5

内径16.7mm、長さ300mmの円筒容器に触媒を充填して、固定床流通式反応器1を作製した。固定床触媒としてはチタニア(平均粒径1.5mm)にルテニウムを0.5重量%担持させたものを40cm<sup>3</sup>充填した。次に、100mg/L-N換算の硝酸ナトリウム水

溶液に還元剤として市販品の亜硫酸水素ナトリウム（亜硫酸水素ナトリウムと二亜硫酸ナトリウムの混合物）を所定濃度添加した所定pHの水溶液を調製した。この水溶液を液供給タンク2からポンプ3を介して、供給液量  $40\text{ cm}^3/\text{h}$  で反応器1に流通させた（図1参照）。この水溶液は反応器1に流入する前にヒータ4で所定温度に加熱し、流出後にクーラ5で冷却した。

#### 【0012】比較例1

還元剤として亜硫酸水素ナトリウムと二亜硫酸ナトリウ

ムの混合物の代わりに亜硫酸ナトリウムを添加し、反応液のpHを10とした他は全て上記実施例1と同じ操作を行った。以上の結果を表1に示す。尚、表1における硝酸イオンに対する還元剤のモル比とは、硝酸イオンのモル数に対する還元剤の硫黄換算のモル数の比をいい、窒素変換率とは上記の操作により除去された硝酸イオンのうち、窒素（ $\text{N}_2$ ）に変換されたものの割合をいう。

【表1】

表 1

	1	2	3	4	5	1
	実 施 例					比 較 例
入口水溶液 還元剤濃度 (mg/L-S換算)	885	685	571	685	2500	685
入口水溶液 pH	4	4	4	6	4	10
硝酸イオン に対する 還元剤のモル比	3	3	2.5	3	10.9	3
反応温度 (℃)	170	190	190	170	170	170
反応圧力 (atm)	10	15	15	10	10	10
出口水溶液 硝酸イオン濃度 (mg/L-N換算)	検出されず	検出されず	3	60	60	100
硝酸イオン 除去率 (%)	99以上	99以上	97	50	40	0
窒素変換率 (%)	70	93	97	50	5	0
出口水溶液 アンモニア濃度 (mg/L-N換算)	3	7	3	20	—	0
出口水溶液 S-N化合物 濃度 (mg/L-N換算)	検出されず	検出されず	検出されず	—	—	—

## 【0013】比較例2

還元剤として亜硫酸水素ナトリウムと二亜硫酸ナトリウムの混合物の代わりにメタノールを硝酸1molあたり0.83mol添加した他は全て上記実施例1と同じ操作を行った。その結果、硝酸イオンはほとんどがアンモニアに変換され、窒素は生成されなかった。以上の結果から、各実施例においては、水溶液中の硝酸イオンは窒

素に変換されて除去され、水溶液の総窒素量を低下することが可能であることが明らかになった。特に、実施例1～3では、得られた水溶液中の硫黄窒素化合物、アンモニア等の窒素化合物の含有量は僅かであり、各都道府県が環境庁の基準に上乗せして定める10～20wt. ppm-N換算という基準を下回るものであり、そのまま廃棄可能なものであった。

【0014】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の硝酸イオンの除去方法によれば、水溶液中の硝酸イオンを主として窒素ガスに変換して除去することにより水溶液中の総窒素量を低下させることができ、しかも反応を行う装置の簡素化や反応の安全化、低コスト化を図ることが可能になるという効果を奏する。

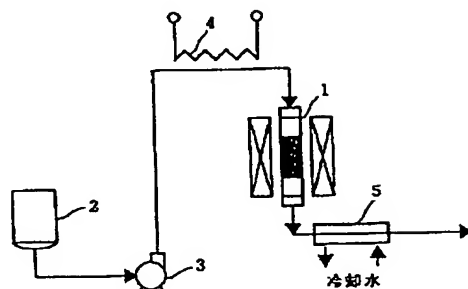
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例のプロセスフローを示す。

【符号の説明】

- 1 反応器（硝酸還元装置）
- 2 供給液タンク
- 3 ポンプ
- 4 ヒータ
- 5 クーラ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 川村 和茂  
神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番  
1号 千代田化工建設株式会社内

Fターム(参考) 4D050 AA13 AA15 AB37 BA06 BC01  
BC02 BC06 BD02 BD08 CA13  
CA20